Über die

Löslichkeit des Silbernitrits

und deren Beeinflussung

durch Zusatz von gleichionigen Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Eberhard von Behr

aus Mitau in Russland.

Giessen 1898.

v. Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Über die

Löslichkeit des Silbernitrits

und deren Beeinflussung

durch Zusatz von gleichionigen Salzen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der

Grossherzoglich Hessischen Ludwigs-Universität zu Giessen

vorgelegt von

Eberhard von Behr

aus Mitau in Russland.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Giessen 1898.

v. Münchow'sche Hof- und Universitäts-Druckerei.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538110_0053

1. Einleitung.

Gemäss der Theorie der electrolytischen Dissociation liegt für die Betrachtung der Beeinflussung der Löslichkeit eines Salzes durch Zusatz eines andern Körpers mit einem gemeinschaftlichen Jon — unter der Voraussetzung, dass keine Doppelsalzbildung stattfindet — der einfachste Fall vor, wenn die Salzlösung so verdünnt ist, dass eine vollständige Dissociation angenommen werden darf, und wenn man ferner nur mit einwertigen Jonen zu rechnen hat.

Für diesen Fall hat van't Hoff[1]) folgende Entwickelung gegeben:

„Drückt man die Concentration, d. h. die in der Volumeinheit z. B. im Liter vorhandene Menge eines Stoffes in Grammmolekülen als Einheit aus, so kann die Zusammensetzung einer Lösung, resp. ihr Gehalt an zwei gleichionigen Salzen ZM_1 und ZM_2 immer durch eine der Figur 1 entsprechende Zeichnung

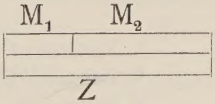


Fig. 1

[1]) Vorlesungen über Bildung und Spaltung von Doppelsalzen, deutsch bearbeitet von Th. Paul, 1897, S. 4.

graphisch dargestellt werden, in der Z die Concentration der negativen Jonen, M_1 und M_2 diejenige der positiven Jonen bedeutet. Eine vollkommene Dissociation ist hierbei vorausgesetzt.

Auf eine solche Lösung lässt sich die Lehre von der Löslichkeitsbeeinflussung anwenden, wie sie von Nernst [1]) und Noyes [2]) entwickelt wurde und auch schon in meinen oben citirten, mit Reicher ausgeführten Untersuchungen enthalten war [3]). Von diesen Anschauungen ausgehend, wollen wir folgende Betrachtungen anstellen:

In einer Lösung des Salzes M_1Z befinden sich die Jonen M_1 und Z im Gleichgewicht mit dem sehr kleinen, nicht dissociirten Anteil M_1Z:

$$M_1 + Z \rightleftarrows M_1Z.$$

Ist die Lösung gesättigt, so muss die Concentration dieses nicht dissociirten Anteils und also auch das Produkt der Concentrationen der Jonen M_1 und Z konstant sein. Sei C_{M_1Z} die Concentration des Salzes M_1Z in gesättigter Lösung, so ist die Concentration der Jonen M_1 und Z praktisch gleich C_{M_1Z} und das Produkt dieser beiden Concentrationen gleich $C^2_{M_1Z}$; da wir in unseren Betrachtungen von einem fast vollständig dissociirten Salze ausgingen, ist ja der nicht dissociirte Anteil als sehr klein und die Totalconcentration der Jonen in Folge dessen gleich derjenigen des Salzes anzunehmen.

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 372.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **6**, 241.

[3]) Sollte die immerhin noch nicht vollkommen sichergestellte Grundlage dieser Lehre zu einer andern Beziehung zwischen Zusatz von Fremdkörpern und Löslichkeit führen, so wäre damit der Inhalt der folgenden Betrachtungen nur insoweit abzuändern, als eine andre Grundgleichung einzuführen wäre.

Setzen wir nun zu dieser Lösung ein gleichioniges Salz M_2Z, so wird eine Verschiebung des obigen Gleichgewichtszustandes stattfinden, da die Concentration des gemeinsamen Säureions vergrössert worden ist und der Summe der Metallionen M_1 und M_2 entspricht. Die verlangte Konstanz des Jonenprodukts kommt also zum Ausdruck durch die Gleichung:

$$C^2_{M_1Z} = M_1(M_1 + M_2).$$

Ein brauchbares Beispiel für die Prüfung dieser theoretischen Betrachtungen ergeben die Untersuchungen über die Löslichkeit des Silberacetats. Bei 16° werden von diesem Salz pro Liter 10,2 g gelöst, welche 0,06 Grammmolekül entsprechen. Es ist also:

$$C_{M_1Z} = 0{,}06 \; (M_1 = Ag_1, \; Z = C_2H_3O_2).$$

Sind im Liter des zur Lösung verwendeten Wassers von vornherein schon 0,061 Grammmoleküle Natriumacetat vorhanden (M_2 = Na), so ist

$$M_2 = 0{,}061$$

und die bei der Sättigung vorhandene Silber- resp. Silberacetatmenge M_1 ist durch die Gleichung gegeben:

$$0{,}06^2 = M_1(M_1 + 0{,}061),$$

aus der sich $M_1 = 0{,}037$ berechnet.

In rein wässriger Lösung, Fig. 2 oben, beträgt also die Concentration von beiden Jonen:

$$Z(C_2H_3O_2) = M_1(Ag) = 0{,}06$$

und in der zweiten Lösung nach Zusatz von Natriumacetat, Fig. 2 unten, ist:

$$M_1(Ag) = 0{,}037; \; M_2(Na) = 0{,}061;$$
$$Z(C_2H_3O_2) = M_1 + M_2 = 0{,}097.$$

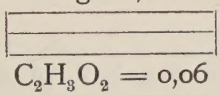
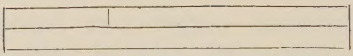


Fig. 2.

$Ag = 0{,}037 \quad Na = 0{,}061$



$C_2N_3O_2 = 0{,}098.$

Wie wir hiermit gesehen haben, lassen sich diese Gleichgewichtsverhältnisse mit Hülfe einer einfachen Gleichung zweiten Grades berechnen."

Bei Salzen von der Concentration 0,06 muss aber schon ein beträchtlicher Bruchteil als nicht dissociirt angenommen werden nach den Untersuchungen der electrischen Leitfähigkeiten von F. Kohlrausch [1]).

Daher darf die gute Übereinstimmung in dem obigen Beispiel von Silberacetat nach Zusatz von Natriumacetat nur als eine mehr zufällige angesehen werden, nachdem auch eine erhebliche Menge des letzteren nicht dissociirt sein, also die Löslichkeit des Silberacetats nicht beeinflussen konnte.

Daher entstand das Bedürfnis, die einfache van't Hoff'sche Gleichung auf ein Salz anzuwenden, das bei geringer Löslichkeit, also durch grössere Verdünnung eine sehr weitgehende Dissociation vermuten lassen durfte, und dessen analytische Bestimmung eine verhältnismässig grosse Genauigkeit versprach. Herr Professor Naumann hielt das Silbernitrit für voraussichtlich geeignet und veranlasste mich zunächst dessen Löslichkeit bei 18° genauer zu bestimmen und dann die Beeinflussung derselben einerseits durch Silbernitrat und andrerseits durch Kaliumnitrit zu untersuchen.

---

[1]) Ann. Phys. Chem. 1885, N. F. **26**, 195.

2. Die Löslichkeit des Silbernitrits bei 18°.

Darstellung reinen Silbernitrits. — Es wurde käufliches Kaliumnitrit von etwa 80 Proc. Nitritgehalt verwandt. Zuerst wurde das Chlor aus der Kaliumnitritlösung mit Silbernitrat als Chlorsilber gefällt, und darnach Silbernitrat der Kaliumnitritlösung in äquimolekularer Menge zugesetzt. Der Niederschlag wurde mit heissem Wasser ausgewaschen und umkrystallisirt. Die Analyse des Silbernitrits ergab bei einer angewandten Menge von 0,8976 g an Chlorsilber 0,8309 g. Hiernach enthielt das Silbernitrit 69,67 Proc. Silber, während sich nach der Formel $AgNO_2$ berechnen 70,09 Proc.

Hatte man aus der Kaliumnitritlösung das Chlor mit Silbernitrat nicht vorher entfernt, so liess sich auch nach viermaligem Umkrystallisiren des Silbernitrits aus heissem Wasser beim Auflösen in Salpetersäure eine deutliche von Chlorsilber herrührende Trübung erkennen. Das zur Analyse verwandte Silbernitrit war über concentrirter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur etwas unter Atmosphärendruck im Exsiccator getrocknet worden. Höhere Temperaturen mussten ausgeschlossen bleiben. Denn wurde das Salz bei 85° bis 90° im Trockenschranke gehalten, so konnte deutlich der Geruch der salpetrigen Säure wahrgenommen werden. Die Analyse einer bei diesen Wärmegraden etwa 3 Stunden lang getrockneten Probe ergab 69,93 Proc. Silber statt 70,09 Proc. der Theorie.

Über die Löslichkeit des Silbernitrits bestehen keine genauen, brauchbaren Angaben. 1 Gewichtsteil Salz wird gelöst nach Mitscherlich[1]) von 120 Gewichtsteilen kaltem Wasser, nach N. W. Fischer[2]) von 300

---

[1]) Lehrbuch der Chemie **1**, II, 19.
[2]) Ann. Phys. Chem. 1847, **74**, 120.

Teilen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Weiter wird nur im Allgemeinen gesagt, dass die Löslichkeit des Salzes gegen den Siedepunkt des Wassers hin in beträchtlichem Maasse zunimmt. Nach eigenen besonderen Versuchen, welche in nachher beschriebener Weise ausgeführt wurden, findet schon bei niedrigeren Temperaturgraden ein rasches Wachsen der Löslichkeit mit steigender Temperatur statt. So enthalten 50 cm^3 bei 18° gesättigter Silbernitritlösung 0,1559 g Silbernitrit, während schon bei 25° dieselbe Menge Lösung 0,2026 g Salz einschliesst.

Somit ergab sich die Notwendigkeit, auch bei gewöhnlichen Temperaturen für die Löslichkeitsbestimmungen durch besondere Sorgfalt Temperaturschwankungen thunlichst zu vermeiden. Als Versuchstemperatur wurde 18° gewählt, um auch in andrer Hinsicht vergleichbare Ergebnisse zu erzielen, weil bei dieser gewöhnlichen, leicht herstellbaren und festzuhaltenden Temperatur die Löslichkeit einer grösseren Zahl anderer Salze ohne Krystallwasser bereits festgestellt ist.[1])

Bestimmung der Löslichkeit des Silbernitrits bei 18°. — Es wurde auf folgende Weise verfahren. Zu einer grösseren Menge Silbernitrit in einem Becherglase wurde Wasser hinzugesetzt, jedoch so, dass das Salz in bedeutendem Überschuss blieb und nur ein verhältnismässig geringer Teil desselben in Lösung ging. Das Becherglas wurde in den Ostwaldschen Thermostaten gestellt und der Inhalt mit einem Rührer, welcher durch eine Turbine getrieben wurde, in beständiger Bewegung erhalten. Es wurden je 50 cm^3 der Lösung nach 3, nach 5 und nach 7 Stunden auf ihren Gehalt an Silbernitrit hin untersucht, indem die einzelnen Proben mit Salzsäure versetzt und aus dem Gewicht des gefällten Chlorsilbers das

---

[1]) Vgl. Friedr. Kohlrausch, Sitzungsber. der Berl. Akad. 1897, **8**, 90 bis 94.

Silbernitrit berechnet wurde. Die Temperatur wurde von einem in Zehntelgrade geteilten Thermometer angezeigt und möglichst genau auf 18° gehalten, wobei Schwankungen von höchstens zwei Zehntelgraden eintraten.

Es ergaben die einzelnen Proben von je 50 cm³ Lösung:

nach	3	Std.	0,1442	Chlorsilber	entsp. 0,1548	Silbernitrit
„	5	„	0,1463	„	„ 0,1571	„
„	7	„	0,1456	„	„ 0,1563	„

Hiernach durfte die Lösung schon nach 3 Stunden als gesättigt betrachtet werden. Es wurde noch ein Controlversuch gemacht, indem vom übersättigten Zustand aus in den gesättigten übergegangen und hierauf in einer Probe von 50 cm³ das Silbernitrit bestimmt wurde. Die betreffende Lösung hatte in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrit 3 Stunden bei 25° und darnach 4 Stunden bei 18° im Thermostaten gestanden. Die Analyse ergab 0,1445 Chlorsilber entsprechend 0,1552 Silbernitrit.

So wurden also beim Aufsteigen vom ungesättigten zum gesättigten und beim Zurückkehren vom übersättigten in den gesättigten Zustand folgende übereinstimmende Werte gefunden. 50 cm³ Lösung enthielten bei 18°

	nach	3	Stunden	0,1548 g	Silbernitrit
	„	5	„	0,1571 g	„
	„	7	„	0,1563 g	„
bei vorangegangner Übersättigung	„	4	„	0,1552 g	„
			Mittelwert	0,1559 g	Silbernitrit.

Hiernach sind in 1 Liter der bis 18° gesättigten Lösung 3,117 g, rund 3,12 g Silbernitrit enthalten, oder

es beträgt die Concentration, d. h. die in 1 Liter der Lösung enthaltene Anzahl Grammmoleküle 0,02025 rund 0,0203.

Nachdem van't Hoff in der citirten Abhandlung die durch 1 Liter Wasser gelöste Anzahl Grammmolekeln als Concentration bezeichnet, wurde zum Nachweis der Unerheblichkeit dieser Abweichung das specifische Gewicht der gesättigten Silbernitritlösung bestimmt zu 1,0026. Hieraus berechnet sich als die von 1 Liter des zur Lösung angewandten Wassers aufgenommene Menge zu 3,1186 g oder 0,0203 g m Silbernitrit.

3. Beeinflussung der Löslichkeit des Silbernitrits bei 18° durch Zusatz von Silbernitrat.

Auf Grund der angeführten Versuche wurde die Silbernitritlösung bei Gegenwart von überschüssigem Salz nach 3 Stunden langem Stehen im Thermostaten bei 18° als gesättigt betrachtet. Es wurde festes Silbernitrat zu je 100 cm^3 dieser Lösung in verschiedenen molekularen Verhältnissen zugesetzt und 5 Stunden lang unter zeitweiligem Umschütteln im Thermostaten bei 18° stehen gelassen. Zunächst war es von Wichtigkeit, festzustellen, nach wie langer Zeit ein Gleichgewichtszustand bei einer Temperatur von 18° zwischen den beiden Salzen in der Lösung sicher eingetreten war, sich kein Silbernitrit mehr abschied. Aus zwei bei 18° gesättigten Lösungen von Silbernitrit zu je 100 cm^3, welche bloss 3 Stunden lang nach Zusatz von je 0,1736 g Nitrat im Thermostaten gestanden hatten, waren im Durchschnitt 0,0348 g Nitrit ausgefallen. Dagegen waren unter den gleichen Bedingungen:

nach 5 Stunden 0,0469 g
„ $6^1/_2$ „ 0,0451 g

Silbernitrit aus je 100 cm^3 Lösung als ausgeschieden gefunden worden. Das Eintreten des Gleichgewichtszustandes durfte nach diesen Versuchen nach 5 Stunden sicher angenommen werden.

Das angewandte Silbernitrat war auf seine Reinheit geprüft worden. Es löste sich leicht in der Silbernitritlösung auf, und der Boden des Becherglases bedeckte sich mit einer mehr oder weniger dichten Schicht feiner, weisser Nadeln von Silbernitrit.

Nach 5 Stunden wurde von dem ausgeschiedenen Silbernitrit durch ein trocknes Filter abfiltrirt, ein mit der Pipette gemessener Teil des Filtrats etwa 50 cm^3 oder 60 cm^3 mit Salzsäure gefällt und das niedergeschlagene Chlorsilber gewogen. Das Gewicht desselben wurde von der Anzahl Gramm Chlorsilber subtrahirt, welche der Menge Silbernitrit und Silbernitrat entsprachen, die in der zur Analyse verwandten Lösung enthalten gewesen wäre, falls sich nach Zusatz von Silbernitrat kein Silbernitrit ausgeschieden hätte. Die Anzahl Gramm des dabei als Rest verbleibenden Chlorsilbers wurde in Silbernitrit umgerechnet und damit die Menge dieses Salzes ermittelt, welche sich aus 50 cm^3 bezw. 60 cm^3 Lösung abgeschieden hatte.

Der Zusatz des Silbernitrates wurde in folgender Weise ausgeführt. Zu je in 100 cm^3 bei 18^0 gesättigter Nitritlösung enthaltenen 0,3117 g Salz = 0,00203 gm wurde in nachstehend bezeichneten Verhältnissen Nitrat hinzugefügt. Die folgenden Zahlen sind aber nicht auf 100 cm^3 bezogen, sondern auf 1 Liter berechnet worden.

1.	0,868	g	Nitrat zu	3,117	g	Nitrit.	Es fielen aus		0,1200	g	Nitrit
	0,25 . 0,0204	gm	„ „	0,0203	gm	„	„ „ „		0,00078	gm	„
							Es blieben in 1 Liter		0,01947	gm	„
2.	1,736	g	Nitrat zu	3,117	g	Nitrit.	Es fielen aus		0,4600	g	Nitrit
	0,5 . 0,0204	gm	„ „	0,0203	gm	„	„ „ „		0,00300	gm	„
							Es blieben in 1 Liter		0,01725	gm	„
3.	3,472	g	Nitrat zu	3,117	g	Nitrit.	Es fielen aus		0,8760	g	Nitrit
	1 . 0,0204	gm	„ „	0,0203	gm	„	„ „ „		0,00568	gm	„
							Es blieben in 1 Liter		0,01457	gm	„
4.	6,944	g	Nitrat zu	3,117	g	Nitrit.	Es fielen aus		1,2720	g	Nitrit
	2 . 0,0204	gm	„ „	0,0203	gm	„	„ „ „		0,00826	gm	„
							Es blieben in 1 Liter		0,01200	gm	„
5.	13,888	g	Nitrat zu	3,117	g	Nitrit.	Es fielen aus		1,5500	g	Nitrit
	4 . 0,0204	gm	„ „	0,0203	gm	„	„ „ „		0,01006	gm	„
							Es blieben in 1 Liter		0,01020	gm	„

Wurde 0,125 . 0,00204 gm Silbernitrat = 0,0434 g zu 100 cm^3 Nitritlösung hinzugefügt, so ergab die Analyse keinen Ausfall des Silbernitrits, wie wohl eine sehr geringe Ausscheidung dieses Salzes am Boden des Becherglases zu sehen war. In den analytisch untersuchten 50 cm^3 der Lösung wurden 0,1580 g Silbernitrit statt 0,1559 g der geforderten Menge gefunden. Darnach war keine durch das Bestimmungsverfahren merkliche Verminderung des Silbernitritgehaltes durch Zusatz von 0,125 . 0,00204 gm Nitrat eingetreten. Der nach der Formel von van't Hoff berechnete Rückgang in der Concentration des Salzes ist für diesen Fall unter Versuch 1, Seite 14 angegeben.

Die Anzahl der bei den einzelnen Versuchen im Liter gelöst gebliebenen Grammmoleküle Silbernitrit soll nun mit derjenigen Menge verglichen werden, welche sich unter Voraussetzung der völligen Dissociation des Silbernitrits nach der van't Hoff'schen Formel berechnet.

Wird die Formel $C^2{}_{M_1 Z} = M_1(M_1 + M_2)$ auf den gegebenen Fall bezogen, so ist $C_{M_1 Z}$ der Ausdruck für die Concentration des Silbernitrits bei 18° in 1 Liter der Lösung = 0,0203 Grammmolekülen; M_1 ist die bei eingetretenem Gleichgewichtszustande entsprechende, gesuchte Concentration des gelöst bleibenden Nitrites und M_2 die bekannte Concentration des hinzugefügten Silbernitrates.

Im Gegensatz zu dem von van't Hoff angegebenen Beispiele beziehen sich hier M_1 und M_2 auf die negativen Jonen, während sie dort die positiven Jonen bezeichnen.

Werden die Zahlenwerte in die Formel eingesetzt, so wird die folgende Gleichung erhalten:

$$0{,}02025^2 = M_1(M_1 + 0{,}00255)$$

wo M_2 z. B. die Concentration der zu 100 cm^3 Nitritlösung hinzugefügten 0,0434 g Silbernitrat ausdrücken soll.

Die quadratische Gleichung:

$$M_1{}^2 + M_1\ 0{,}00255 = 0{,}02025^2 = 0{,}0004100625$$

wurde nach der Formel:

$$x = -\frac{1}{2} b \pm \sqrt{\frac{1}{4} b^2 + c}$$

aufgelöst.

Die wirkliche Concentration der gesammten Silberionen des Nitrits und des Nitrats wurde gefunden, indem man die Menge Silber ermittelte, welche nach den Versuchen in dem jeweilig zugefügten Silbernitrat und in dem nach Ausfall des Nitrits als Rest in der Lösung bleibenden Silbernitrit enthalten war und diese Menge hierauf in Grammmolekülen ausdrückte; die berechnete Concentration wurde erhalten durch Addition der nach van't Hoff sich ergebenden Concentration des Nitrits und derjenigen des hinzugefügten Nitrates unter der Voraussetzung, die jedenfalls beträchtlich von der Wirklichkeit abweicht [1]), dass das Nitrat völlig dissociirt sei.

Die Reihenfolge entspricht derjenigen der oben erörterten Versuche.

Concentration des Silbernitrits.

	gefunden	Berechnet nach der Gleichung $C^2_{M_1 z} = M_1(M_1 + M_2)$	Abweichung in Bruchteilen des berechneten Wertes
1.	0,0203	0,0190	0,07
2.	0,0195	0,0179	0,09
3.	0,0173	0,0158	0,09
4.	0,0146	0,0125	0,17
5.	0,0120	0,0083	0,44
6.	0,0102	0,0047	1,17

Concentration des Gesammtsilbers.

1.	0,0227	0,0216	0,05
2.	0,0245	0,0230	0,06
3.	0,0275	0,0260	0,06
4.	0,0350	0,0329	0,06
5.	0,0529	0,0492	0,08
6.	0,0920	0,0864	0,06

[1]) Vgl. Kohlrausch: Ann. Phys. Chem., 1885, N. F. **26**, 195.

Bei Versuch 1 wurde auch nach erfolgtem Zusatz des Nitrats im Liter Lösung die Concentration zu 0,0203 angenommen, da wie oben erwähnt, die quantitative Analyse ein Ausfallen von Nitrit nicht hatte erkennen lassen.

4. Beeinflussung der Löslichkeit des Silbernitrits bei 18° durch Zusatz von Kaliumnitrit.

Darstellung des Kaliumnitrits. — Das käufliche auch als purissimum bezeichnete Kaliumnitrit weist einen mehr oder weniger beträchtlichen Gehalt an Chlorkalium auf. Um ein chlorfreies Präparat zu erhalten, wurde Chlorkalium zu gelöstem Silbernitrit in geringem Überschusse hinzugesetzt, und hierauf Silbernitritlösung aus einer Pipette so lange tropfenweise hinzugefügt, bis in der Lösung kein Chlor mehr nachzuweisen und das Silbersalz in geringem Überschusse vorhanden war. Diese vom ausgeschiedenen Chlorsilber abfiltrirte Lösung wurde im luftverdünnten Raume zur Trockne eingedampft, und der Rückstand mit Wasser ausgezogen, wobei teilweise zersetztes Silbernitrit ungelöst zurückblieb. Diese Lösung und Wiedereindampfung wurde mehrmals wiederholt. Das auf diese Weise gewonnene Präparat wurde mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure titrirt und ergab einen Gehalt von 39,73 Proc. $N_2 O_3$ statt 44,61 Proc. der Berechnung. Es enthielt Nitrat und wohl in geringer Menge Aetzkali.

Die Versuche wurden in der beim Zusatz des Silbernitrates zur Silbernitritlösung beschriebenen Weise ausgeführt, indem Kaliumnitrit zu je 100 cm^3 bei 18° gesättigter Silbersalzlösung mit dem Gehalt von 0,0203 gm in 1 Liter in den gleichen Molekül-Verhältnissen wie das Nitrat hinzugefügt wurde.

Nach Zusatz des Kaliumsalzes genügten 5 Stunden, um in der bei 18° gesättigten Silbernitritlösung einen

dauernden Gleichgewichtszustand herzustellen. Zwei Versuche ergaben nach Zusatz von je 0,1739 g Kaliumnitrit, dass sich innerhalb 5 Stunden 0,0703 g, nach $6^1/_2$ Stunden 0,0686 g Silbernitrit ausgeschieden hatten.

Um eventuell eine von letzteren Ergebnissen abweichende Concentration des Silbernitrits in seiner mit 0,1739 g Kaliumnitrit versetzten Lösung hervorzurufen, wurde dieselbe zuerst $1^3/_4$ Stunden bei etwa 25^0 und darauf $3^1/_3$ Stunden bei 18^0 im Thermostaten stehen gelassen. Die Analyse ergab, dass 0,0664 g Nitrit ausgefallen waren, während nach 5stündigem Erwärmen bei 18^0 sich im Durchschnitt 0,0694 g Silbersalz abgeschieden hatten. Es durfte hiernach angenommen werden, dass es auf die Concentration des Silbernitrits keinen Einfluss hatte, ob von höheren Wärmegraden oder von niederen ausgegangen wurde, um zu der constanten Temperatur von 18^0 zu gelangen, beziehungsweise vorher die Lösung längere Zeit hindurch bei 25^0 erwärmt worden war.

Da die Möglichkeit vorlag, dass beim Zusatz des Kaliumnitrits zur gesättigten Lösung des Silbernitrits sich das Doppelsalz $AgNO_2$, KNO_2 abschied, wurde das ausgefallene Silbernitrit auf Kalium geprüft. Doch konnte letzteres darin nicht nachgewiesen werden.

Die Berechnung der jeweilig abgeschiedenen Mengen des Silbernitrits geschah in der bei den Versuchen mit Silbernitrat erörterten Weise, nur dass hier das aus einem gemessenen Teile der Lösung gefällte Chlorsilber durch Umrechnung direkt die Menge Silbernitrit angab, welche gelöst geblieben war.

Die beim Zusatz des Kaliumnitrits zur gesättigten Silbernitritlösung angewandten Mengenverhältnisse und die Concentrationen des Silbersalzes ergiebt die folgende Darstellung. Die Werte sind auf 1 Liter bezogen. Es wurde hinzugefügt:

1)	0,435 g Kaliumnit.	zu	3,117 g Silbernit.	Es fielen aus	0,0862 g	Silbernitrit
0,25	0,0204 gm	„	„ 0,0203 gm	„	„ „ „	0,00056 gm	„
				Es blieben in 1 Ltr.	0,01969 gm	„
2)	0,870 g Kaliumnit.	zu	3,117 g Silbernit.	Es fielen aus	0,3541 g	Silbernitrit
0,5	0,0204 gm	„	„ 0,0203 gm	„	„ „ „	0,00230 gm	„
				Es blieben in 1 Ltr.	0,01795 gm	„
3)	1,739 g Kaliumnit.	zu	3,117 g Silbernit.	Es fielen aus	0,6948 g	Silbernitrit
1	0,0204 gm	„	„ 0,0203 gm	„	„ „ „	0,00451 gm	„
				Es blieben in 1 Ltr.	0,01574 gm	„
4)	3,479 g Kaliumnit.	zu	3,117 g Silbernit.	Es fielen aus	1,0313 g	Silbernitrit
2	0,0204 gm	„	„ 0,0203 gm	„	„ „ „	0,00669 gm	„
				Es blieben in 1 Ltr.	0,01356 gm	„
5)	6,958 g Kaliumnit.	zu	3,117 g Silbernit.	Es fielen aus	1,1356 g	Silbernitrit
4	0,0204 gm	„	„ 0,0203 gm	„	„ „ „	0,00737 gm	„
				Es blieben in 1 Ltr.	0,01288 gm	„

Wurde 0,0217 g Kaliumnitrit = 0,125 . 0,00204 gm zu 100 cm³ Silbernitritlösung hinzugefügt, so liess sich auch hier in Übereinstimmung mit dem entsprechenden Versuche mit Silbernitrat ein Ausfallen des Silbersalzes durch Analyse nicht feststellen. Die zur Analyse verwandten 75 cm³ Lösung wiesen einen Gehalt von 0,2349 g statt der geforderten Menge von 0,2338 g Silbernitrit, demnach keine Verminderung des Gehaltes auf.

Dass die Concentrationen des gelöst bleibenden Silbernitrits höher ausfallen, als die correspondirenden Werte bei den Versuchen mit Silbernitrat, mag durch die Beschaffenheit des angewendeten Kaliumnitrits verursacht sein, welches etwa 90 Proc. salpetrigsaures Salz enthielt und daher nicht in einer der zugesetzten Salzmenge entsprechenden Weise auf die Löslichkeit des Silbernitrits einwirken konnte.

Da das Kaliumnitrit in je gleichen Molekularverhältnissen zu der gesättigten Lösung des Silbernitrits zugefügt wurde, so ergeben auch die nach der Formel von van't Hoff $C^2_{M_1 Z} = M_1 (M_1 + M_2)$ berechneten Concentrationen des gelöst bleibenden Silbernitrits für beide Versuchsreihen die gleichen Werte.

Bei der Berechnung der theoretischen Concentration der Säureionen wurde zu der nach vorstehender Formel berechneten Concentration des Silbernitrits diejenige des hinzugefügten Kaliumnitrits addirt. Die gefundenen Werte ergeben sich als die Summe der Concentrationen des in der Lösung zurückbleibenden Silbernitrits und des zugesetzten Kaliumnitrits.

Für die durch Analyse gefundenen und nach der Formel $C^2_{M_1 Z} = M_1 (M_1 + M_2)$ berechneten Concentrationen der Silber- und Nitritionen ergeben sich nachstehende Werte:

Concentration des Silbernitrits.	gefunden:	berechnet:	Abweichung in Bruchteilen des berechneten Wertes:
1)	0,0203	0,0190	0,07
2)	0,0197	0,0179	0,10
3)	0,0180	0,0158	0,14
4)	0,0157	0,0125	0,26
5)	0,0136	0,0083	0,63
6)	0,0129	0,0047	1,74
Concentration der Gesammtnitrite.			
1)	0,0228	0,0216	0,06
2)	0,0248	0,0230	0,08
3)	0,0282	0,0260	0,08
4)	0,0362	0,0329	0,10
5)	0,0544	0,0492	0,11
6)	0,0946	0,0864	0,09

Da sich, wie oben erwähnt, bei Versuch 1 nach der Analyse kein Silbernitrit abgeschieden hatte, wurde die Concentration 0,0203 gm für den gefundenen Wert gesetzt.

Unter der Voraussetzung, dass das Silbernitrit in seiner Lösung völlig dissociirt ist, lässt sich die Menge dissociirten Silbernitrats und Kaliumnitrits berechnen, welche die beobachteten Versuchswerte liefern und hieraus durch Division mit der zugesetzten Menge der dissociirte Anteil des betreffenden Salzes ermitteln.

Nach der Formel $C^2_{M_1 Z} = M_1 (M_1 + M_2)$
ist $M_2 = \frac{C^2_{MZ} - M_1^2}{M_1}$ zu setzen.

Darnach berechnet sich der dissociirte Anteil nach Einfügung der gefundenen Werte für M_1 beim Zusatz von 0,00511 gm für Silbernitrat zu 0,30; M_2 = 0,00152 gm
0,0102 „ „ „ „ 0,63; „ 0,00640 „
0,0204 „ „ „ „ 0,62; „ 0,01280 „
0,04085 „ „ „ „ 0,54; „ 0,02116 „
0,0817 „ „ „ „ 0,37; „ 0,03000 „

0,00511	gm	für	Kaliumnitrit	zu	0,22;	M_2 =	0,00112	gm
0,0102	„	„	„	„	0,46;	„	0,00478	„
0,0204	„	„	„	„	0,51;	„	0,01042	„
0,04085	„	„	„	„	0,41;	„	0,01655	„
0,0817	„	„	„	„	0,23;	„	0,01889	„

Die beiden Reihen der Dissociationswerte zeigen für Silbernitrat und Kaliumnitrit einen entsprechenden Verlauf. Wenn für letzteres die Zahlen durchgehends etwas geringer ausfallen, so darf daran erinnert werden, dass das angewandte Kaliumnitrit bloss gegen 90 Proc. salpetrigsaures Salz enthielt (vgl. S. 15). Doch durfte die Umrechnung auf reines Kaliumnitrit wohl unterlassen werden, angesichts der ohnehin unzweifelhaft hervortretenden Regelmässigkeiten.

Die unter der jedenfalls nur annähernd richtigen Annahme einer vollständigen Dissociation des Silbernitrits abgeleiteten Ergebnisse zeigen durchgreifend parallel laufende Regelmässigkeiten für den Einfluss des Silbernitrats wie des Kaliumnitrits auf die Löslichkeit des Silbernitrits. Auf eine nähere Erörterung derselben mag vorläufig verzichtet werden, bis weitere einschlägige Beobachtungen vorliegen, deren Mehrung im hiesigen chem. Lab. in Aussicht genommen ist. Verfasser glaubt die ihm zunächst gestellte Aufgabe (vgl. S. 6) gelöst zu haben.

Lebenslauf.

Eberhard v. Behr, Sohn des Rittergutsbesitzers Baron Alfred v. Behr und dessen Gattin Helen, geb. von Heyking, wurde am 20. September 1873 in Mitau in Russland geboren. Im Januar 1888 trat er in das Gymnasium zu Birkenruh in Livland ein und verliess dasselbe nach bestandener Maturitätsprüfung im Juni 1891. Im November desselben Jahres liess er sich in der philosophischen Facultät der Universität Leipzig immatriculiren. Im März 1893 verliess E. v. Behr Leipzig, um, nach Russland zurückgekehrt, praktisch in der Landwirtschaft thätig zu sein. Vom Januar 1894 an studirte er in Berlin bis Ostern 1896 und in Giessen bis August 1897 hauptsächlich Chemie, Physik und Botanik.

Er hat in den Instituten der Herren Professoren Fischer, Landolt, Naumann und Warburg gearbeitet und hat die Vorlesungen der Herren gehört. Desgleichen hat er die Vorlesungen der Herren Professoren Friedheim, Blasius, Klein, Wiener, Hansen, Finger, Wurndt, Paulsen und Oncken gehört.

Allen den genannten Herren, insbesondere seinem hochverehrten Lehrer Herrn Professor Dr. Naumann, fühlt sich der Verfasser zu bestem Danke verpflichtet.